

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 6 - 1 3 0 7 2 4

(43) 公開日 平成 6 年 (1994) 5 月 1 3 日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G03G 9/09

9/087

G03G 9/08

361

381

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平 4 - 3 0 0 6 7 4

(22) 出願日 平成 4 年 (1992) 10 月 14 日

(71) 出願人 0 0 0 0 0 5 4 9 6

富士ゼロックス株式会社

東京都港区赤坂三丁目 3 番 5 号

(72) 発明者 山本 保夫

神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士

ゼロックス株式会社内

(74) 代理人 弁理士 渡部 剛

(54) 【発明の名称】 カラートナーおよびカラートナー用マスターバッチの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 着色剤の分散が良好なマスターバッチおよびカラートナーの製造方法を提供する。また、作業環境を悪化させることなく、コストの面で優れ、かつ、非水溶性の着色剤に適用できるマスターバッチおよびカラートナーの製造方法を提供する。

【構成】 マスターバッチは、少なくとも、非水溶性着色剤を水性媒体中で粉碎分散する工程、および、該水性媒体を樹脂で置換する工程により製造する。また、カラートナーは、上記のマスターバッチを、結着樹脂に添加して溶融混練し、溶融混練物を粉碎し、分級することによって製造する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも、非水溶性着色剤を水性媒体中で粉砕分散する工程、および、該水性媒体を樹脂で置換する工程を有することを特徴とするマスターバッチの製造方法。

【請求項 2】 少なくとも、非水溶性着色剤を水性媒体中で粉砕分散する工程、該水性媒体を樹脂で置換する工程、結着樹脂を添加して熔融混練する工程、熔融混練物を粉砕し、分級する工程を有することを特徴とするカラートナーの製造方法。

【請求項 3】 非水溶性着色剤を水性媒体中で粉砕分散する工程において、特性付与剤を添加することを特徴とする請求項 2 記載のカラートナーの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【 0 0 0 1 】

【産業上の利用分野】本発明は、カラートナーおよびカラートナー用マスターバッチの製造方法に関する。

## 【 0 0 0 2 】

【従来の技術】従来電子写真法に用いられるカラートナーは、結着樹脂と共に染料、顔料等の着色剤を熔融混練し、得られた混練物を粉砕し、分級することによって製造するのが一般的である。この場合、結着樹脂の一部と着色剤とを予め熔融混練し、冷却した後、粉砕してマスターバッチを作製し、次いでこのマスターバッチを残余の結着樹脂と共に、再び熔融混練し、冷却後粉砕してトナーを製造することが知られている。マスターバッチの製造方法に関しては、例えば特開平 3 - 7 2 3 7 1 号公報に、結着樹脂の有機溶剤溶液中で顔料を粉砕、分散し、脱溶剤することによってマスターバッチを製造することが提案されている。この方法によれば、顔料の分散は良好なものとなるが、マスターバッチ製造時に有機溶剤が多量に使用されるために、有機溶剤の回収、作業環境等に問題が多い。このため、多量にマスターバッチを製造する際にはコストがかかり過ぎて実用的ではない。また、マスターバッチ製造後或いはトナー製造後において、使用した有機溶剤が完全に除去されずに残存してしまうという問題がある。このトナーに残存する有機溶剤は、種々の問題を引き起こす。例えば、トナーを複写機に入れておくと、機内の定着器の熱によってトナー中の残存有機溶剤が微量ではあるが蒸発し、その結果、感光体を汚染したり、感光体へのトナーフィリングを発生して、トナーのクリーニング不良を引き起こす。また、キャリアの表面にも同様な理由で汚染を引き起こし、帯電安定性が劣化する。また、トナーの定着時において、定着熱により残存有機溶剤が蒸発し、臭いを発して非常に不快感を与えるという問題もある。

【 0 0 0 3 】一方、フラッシング法では、製造した顔料のウェットケーキを使用することが試みられている。この方法では、顔料の一次粒子径が小さく、顔料分散性が良好であるという利点があるが、ウェットケーキは顔料

と水との混合物である（含水率約 6 0 重量％）ため、保存安定性に問題があり、品質の安定制御が難しい。すなわち、（１）長時間保存しておく、と、顔料の結晶成長が起こり、粒子径が経時的に変動してしまう、（２）高温下では水カビが発生し易くなり、品質が不安定になる、という問題がある。さらに、フラッシング法は、顔料の製造時において水中で反応し、沈殿する有機顔料にしか適用できない。

## 【 0 0 0 4 】

10 【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来の技術における上記のような問題点に鑑みてなされたものである。本発明の目的は、着色剤の分散が良好なマスターバッチおよびカラートナーの製造方法を提供することにある。本発明の他の目的は、作業環境を悪化させることなく、コストの面で優れ、かつ非水溶性の着色剤に適用できるマスターバッチおよびカラートナーの製造方法を提供することにある。

## 【 0 0 0 5 】

20 【課題を解決するための手段】本発明のマスターバッチの製造方法は、少なくとも、非水溶性着色剤を水性媒体中で粉砕分散する工程、および、該水性媒体を除去して樹脂で置換する工程を有することを特徴とする。また、本発明のカラートナーの製造方法は、少なくとも、非水溶性着色剤を水性媒体中で粉砕分散する工程、該水性媒体を除去して樹脂で置換する工程、結着樹脂を添加して熔融混練する工程、熔融混練物を粉砕し、分級する工程を有することを特徴とする。

30 【 0 0 0 6 】以下、本発明の詳細について説明する。本発明のマスターバッチの製造方法において使用する非水溶性着色剤としては、水に対して不溶性の着色剤であれば、有機顔料、無機顔料を問わず、如何なるものでも使用することができる。例えば、不溶性アゾ系顔料、フタロシアニン系顔料、不溶性レーキ顔料、キナクリドン顔料、無機系顔料、カーボンブラック、磁性粉等があげられる。これらの非水溶性着色剤は、水性媒質中に、着色剤濃度 2 ~ 5 0 重量％、好ましくは 5 ~ 3 0 重量％の範囲の量になるように添加し、粉砕分散させる。水性媒体としては、水が使用されるが、メタノール、エタノール等の水溶性有機溶剤を併用してもよい。

40 【 0 0 0 7 】水性媒体にはさらに特性付与剤を添加するのが好ましい。特性付与剤としては、例えば、色材分散助剤、帯電制御剤、紫外線吸収剤、耐オフセット性付与剤等があげられる。色材分散助剤としては、アニオン系、カチオン系、非イオン系及び両性界面活性物質、水溶性アルコール等の水溶性有機物質を用いることができる。それらは 0 . 0 1 ~ 2 0 重量％、より好ましくは 0 . 0 5 ~ 1 0 重量％の範囲で添加される。帯電制御剤としては、公知のものが使用でき、例えば、セチルピリジルクロライド等の第 4 級アンモニウム塩、テトラフェニルボレート塩、ポントロン E - 8 4 （オリエント化学

社製)等があげられる。それらは、0.01~10重量%、より好ましくは0.5~5重量%の範囲で添加される。

【0008】粉碎分散処理のためには、サンドミル、ボールミル、アトライタ等の媒体攪拌ミルが使用される。粉碎分散処理は、バッチ式および連続式のいずれの方式によって行ってもよい。図1は、粉碎分散処理を行うための循環バッチ粉碎方式の概念図である。ステーター1は外周が冷却水によって冷却されるように構成されており、その内部に羽根を設けたローター2がメカニカルシール3によって液密に取り付けられている。ローター2は、モーター4によって回転可能になっている。ステーター底部には、粉碎メディアを分離するための分離バルブ5を備えた取出し口6が設けられており、上部には顔料分散液を導入するための導入口が設けられている。7は顔料分散液を調製するための攪拌機であり、8は原料ポンプであり、9は圧力計であり、10は顔料分散液を循環させるための流路である。攪拌機7で準備された顔料分散液は、原料ポンプ8によってステーター1に供給される。ステーター内部には粉碎メディアが入れられており、顔料分散液は、モーター4を駆動してローター2を回転させることによって粉碎処理される。取出し口6から取出された顔料分散液は、流路10によって攪拌機7に戻され、再びステーターに送られる。顔料分散液は、所定の粉碎処理が行われるまで循環させた後、取出し口から取り出される。

【0009】粉碎分散処理後、分散液を濾過して、余分な水を除去する。通常、濾過によって得られた濾過物の水分量は、5~70重量%、より好ましくは10~60重量%の範囲になるように処理すればよい。

【0010】次いで、水性媒体を樹脂で置換する。この工程においては、まず、樹脂を加熱して溶融させ、その溶融物に上記濾過により得られた濾過物を少量ずつ加えて溶融混練する。それによって脱水が行われ水性媒体が樹脂によって置換される。この工程において使用する樹脂としては、従来トナーに使用されている結着樹脂が使用される。具体的には、例えば、スチレン、メチルスチレン、クロロスチレン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアシル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、アクリル酸、メタクリル酸、2-ビニルピリジン等のラジカル重合性単量

体のホモ重合体および共重合体、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂等があげられる。これらの樹脂は、ガラス転移温度 $T_g = 50 \sim 70^\circ\text{C}$ 、溶融温度 $T_m = 80 \sim 150^\circ\text{C}$ のものが好ましい。

【0011】これら樹脂を溶融して混練する装置としては、加圧ニーダー、3本ロールミル、2本ロールミル、バンバリーミキサー等のバッチ式加熱混練機が使用される。加熱混練は、溶融した状態の樹脂中に、上記のようにして得られた濾過物を少量ずつ添加して行なう。その際、濾過物と樹脂との混合比は、1/99~3/2の範囲が好ましい。上記の溶融混練処理によって、濾過物中に含まれている水性媒質は除去され、樹脂中に非水溶性着色剤が均一に分散したマスターバッチが得られる。

【0012】カラートナーを製造する場合には、上記のようにして得られたマスターバッチを結着樹脂中に添加し、溶融混練する。結着樹脂としては、マスターバッチの作製に関して上記例示したものが使用できるが、マスターバッチの樹脂と同一のものであっても、また異なるものであってもよい。マスターバッチの樹脂と結着樹脂とが異なるものである場合は、両者の相溶性がよいものを選択するのが望ましい。溶融混練は、従来、トナーの製造に使用されているもの、例えば、3本ロール、ニーダー、バンバリーミキサー、押出機等が使用できる。得られた溶融混練物は、次いで粉碎し、分級して所望の粒径のカラートナーを得る。

【0013】

【実施例】

実施例1

図2に示す粒度分布を有する黄色顔料の凝集体(平均粒径 $18\mu\text{m}$ )(Palio tol Yellow D1155、BASF社製)を使用し、図1に示す循環バッチ粉碎方式によって粉碎分散を行った。粉碎分散機として、内容積1リットルのアベックスミル(AM-1、コトブキ技研工業(株)製)を用いた。(粉碎メディア:直径2.0mmのジルコニア、ローター回転数:1700rpm、供給圧力:1.0~1.3kg/cm<sup>2</sup>)2時間粉碎処理した後、顔料分散液を濾過し、顔料固形分約40重量%の濾過物を得た。得られた顔料は平均粒径 $0.4\mu\text{m}$ の凝集体であり、その粒度分布は粒度測定器(HORIBA社製LA-700)にて測定したところ、図3に示す通りであった。樹脂としてビスフェノールAエチレンオキシド付加物/テレフタル酸からなるポリエステル樹脂( $T_g = 63^\circ\text{C}$ 、 $T_m = 115^\circ\text{C}$ )を、ニーダー温度約 $120^\circ\text{C}$ に設定した加圧ニーダーを用いて溶融させ、その中に上記の濾過物を混練しながら徐々に添加した。濾過物の全量を添加した後、濾過物中の水分が殆どなくなるまで混練して、顔料濃度18重量%のマスターバッチを作製した。

【0014】上記のようにして得られたマスターバッチを使用してカラートナーを作製した。すなわち、結着樹

脂として上記したものと同じ樹脂を用い、その中にマスターバッチを添加して、パンバリーミキサーで熔融混練し、顔料濃度 5 重量%のスラブを得た。次に、このスラブをフィッツミルで粗粉碎した後、ジェットミルで、粒径約 8  $\mu$ m になるように微粉碎した。さらにエルボージェット分級機にて、体積 9 0 % 径 / 体積 1 0 % 径の割合が、約 1 . 3 になるように分級して、カラートナーを得た。

#### 【 0 0 1 5 】 実施例 2

実施例 1 における黄色顔料を青色顔料 (Cyanine Blue KRO、山陽色素社製) に代え、また、同時にラウリン酸ナトリウムを水に対して 0 . 5 重量% 添加し、実施例 1 と同様に処理してカラートナーを作製した。

#### 【 0 0 1 6 】 実施例 3

実施例 1 における黄色顔料をマゼンタ顔料 (Hostaperm Pink EB、ヘキスト社製) に代え、また、同時に帯電制御剤 (ポントロン E - 8 4、オリエント化学社製) を水に対して 1 . 0 重量% 添加し、実施例 1 と同様に処理してカラートナーを作製した。

#### 【 0 0 1 7 】 比較例 1

実施例 1 と同様の顔料および樹脂を用いて熔融混練によってマスターバッチを作製した。すなわち樹脂をニーダー温度約 1 2 0  $^{\circ}$ C に設定した加圧ニーダーを用いて熔融させ、その中に顔料を混練しながら徐々に添加した。濾過物の全量を添加した後、混合物を十分に混練して顔料濃度 1 8 重量% のマスターバッチを得た。結着樹脂として上記したものと同じ樹脂を用い、その中にマスターバッチを添加して、パンバリーミキサーで熔融混練し、顔料濃度 5 重量% のスラブを得た。次に、このスラブをフィッツミルで粗粉碎した後、ジェットミルで、粒径約 8  $\mu$ m になるように微粉碎した。さらにエルボージェット分級機にて、体積 9 0 % 径 / 体積 1 0 % 径の割合が、約 1 . 3 になるように分級して、カラートナーを得た。

【 0 0 1 8 】 ( 評価結果 ) 実施例 1 ~ 3 および比較例 1 のマスターバッチを少量とってガラスプレート上に載せ、ガラスプレートをホットプレートに置いて約 2 0 0

$^{\circ}$ C で加熱して、サンプルを熔融させた。次に、この上からカバーガラスを押し付けて熔融物を挟み、薄層のサンプルを得た。このサンプルを光学顕微鏡によって 8 0 倍の倍率で顔料の分散状態を観察した。実施例 1 ~ 3 においては、顔料が均一に分散していることが確認された。また透明性も良好であった。これに対して、比較例 1 においては、大きい凝集単位が著しく多くなっていることが確認された。また透明性も劣っていた。

【 0 0 1 9 】 実施例 1 ~ 3 のカラートナーを用いて、複写機 (A - Color マシン、富士ゼロックス社製) によって複写を行ったところ、中間色の再現性が良好であった。また、5 万枚にわたって、良好な画質の画像が得られた。一方、比較例 1 のカラートナーを用いて同様に複写を行ったところ、中間色に濁りがあり、鮮明な画像を得ることができなかった。また、3 万枚後には、帯電量が低下し、良好な画質の画像を得ることができなかった。

#### 【 0 0 2 0 】

【 発明の効果 】 本発明は、上記の構成を有するから、小粒径の顔料が均一に分散されたマスターバッチを得ることができる。また、このマスターバッチを用いて得られるカラートナーは、透明性が良好であり、カラー再現性に優れている。さらに、本発明によれば、従来フラッシング法で処理もしくはマスターバッチ化できなかった顔料にも適用することができる。

#### 【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 粉碎分散処理を行うための循環バッチ粉碎方式の概念図である。

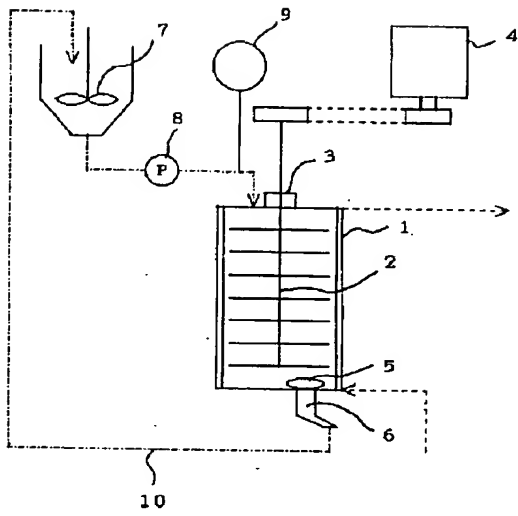
【 図 2 】 実施例 1 における黄色顔料の粉碎分散処理前の粒度分布のグラフである。

【 図 3 】 実施例 1 における黄色顔料の粉碎分散処理後の粒度分布のグラフである。

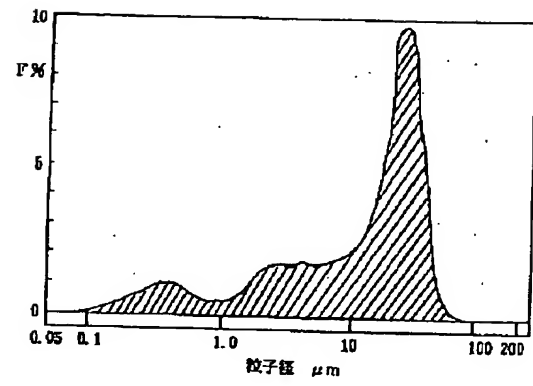
#### 【 符号の説明 】

1 … ステーター、2 … ローター、3 … メカニカルシール、4 … モーター、5 … 分離バルブ、6 … 取出し口、7 … 攪拌機、8 … 原料ポンプ、9 … 圧力計、1 0 … 流路。

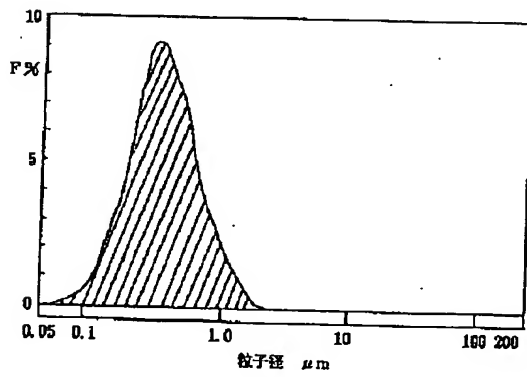
【図 1】



【図 2】



【図 3】



# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-130724

(43)Date of publication of application : 13.05.1994

(51)Int.Cl.

G03G 9/09

G03G 9/087

(21)Application number : 04-300674

(71)Applicant : FUJI XEROX CO LTD

(22)Date of filing : 14.10.1992

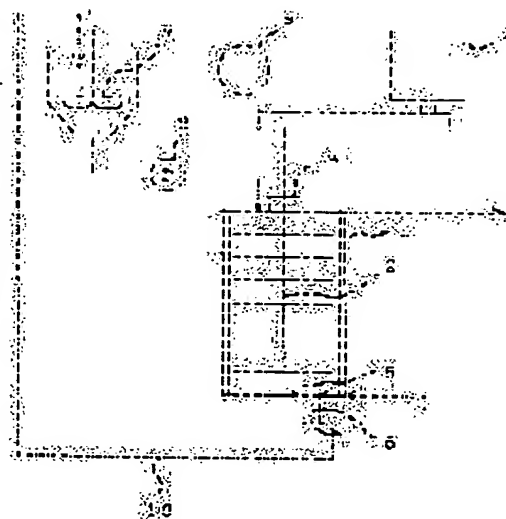
(72)Inventor : YAMAMOTO YASUO

## (54) COLOR TONER AND PRODUCTION OF MASTER BATCH FOR THE SAME

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a master batch in which a colorant is excellently dispersed by crushing and dispersing a water-insoluble colorant in an aq. medium and substituting the obtained aq. medium for a resin.

**CONSTITUTION:** A pigment dispersion liquid prepared by an agitator 7 is supplied to a stator 1 by a raw material pump 8. Crushing media are placed in the stator, and the pigment dispersion liquid is crushed by driving a motor 4 to rotate a rotor 2. The dispersion liquid discharged from an outlet 6 is filtered to remove an excess of water. A resin is heated and melted, the filtered material of the dispersion is added to the molten material in small amts., melted and kneaded to substitute the filtered dispersion for the aq. medium. As a result, the dispersion liquid is dehydrated and substituted for the resin. A binder resin such as polyester resin, polyamide resin and epoxy resin which has been used for the toner is used as the resin.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.06.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 10.07.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]